



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift ⑩ DE 101 18 651 A 1

⑤ Int. Cl. 7:
H 01 M 8/02
H 01 M 4/86
H 01 M 8/10

⑲ Aktenzeichen: 101 18 651.7
⑳ Anmeldetag: 14. 4. 2001
㉑ Offenlegungstag: 24. 10. 2002

DE 101 18 651 A 1

⑦① Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:
Scherber, Werner, Dr., 88697 Bermatingen, DE;
Frank, Georg, Dr., 72074 Tübingen, DE; Haas,
Cornelius, Dr., 88048 Friedrichshafen, DE

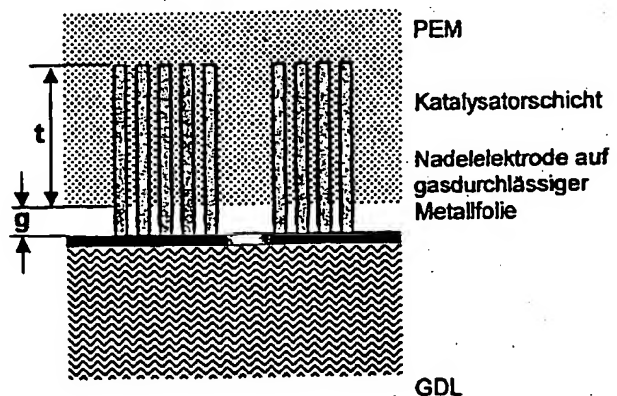
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Brennstoffzelle

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle aus einem oder mehreren Einzelzellen, wobei eine Einzelzelle eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit, Mittel zur Gasverteilung der Reaktanten an die Elektroden, sowie eine elektrische Kontaktierung der Einzelzelle umfasst. Sie weist folgende Merkmale auf:

- die Elektroden umfassen elektrisch leitfähige, regelmäßig angeordnete mikro- oder nanoskalige nadel- oder röhrenförmige Elektrodenelemente, welche auf einem gasdurchlässigen Trägersubstrat verankert und mit Katalysator beschichtet sind, und
- die Elektrodenelemente sind außen ganz oder teilweise vom Material des Elektrolyten umschlossen, und
- die katalytischen Reaktionszonen an den Elektrodenelementen sind über das gasdurchlässige Trägersubstrat mit den Mitteln zur Gasverteilung verbunden, und
- die Elektrodenelemente sind untereinander und mit der elektrischen Kontaktierung der Einzelzelle elektrisch leitfähig verbunden.



DE 101 18 651 A 1

BEST AVAILABLE COPY

[0001] Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

[0002] Für die Leistungsfähigkeit einer mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle ist hauptsächlich die kathodenseitig ablaufende Sauerstoffreduktion und die Rekombination der Wasserstoff- und Sauerstoffionen verantwortlich. Nach dem Stand der Technik wird diese Reaktion beispielsweise durch Einsatz einer 3D-Reaktionszone (active layer), die zwischen dem ionenleitenden Elektrolyten, (üblicherweise einer vorgefertigten Membran, z. B. Polymerelektrolytmembran PEM), und dem GDL (gas diffusion layer) angeordnet ist, optimiert. Zusammen mit der Anodenseite stellt die Elektrolyt-Elektroden-Einheit (beim Einsatz eines Elektrolyten in Form einer Membran üblicherweise als MEA membrane electrode assembly bezeichnet) ein komplexes elektrochemisches System dar, dessen innerer Aufbau und Betriebsweise nicht nur den Wirkungsgrad der Zelle unmittelbar bestimmt, sondern auch die Auslegung der übrigen Komponenten des Brennstoffzellenstacks und peripheren Aggregate maßgebend beeinflusst und dem eine dominierende Rolle bei allen Überlegungen zur möglichen Leistungssteigerung der Brennstoffzelle (Wirkungsgrad, kompakter Aufbau, Haltbarkeit, Zuverlässigkeit) zukommt.

[0003] Mikroskopisch gesehen findet die elektrochemische Reaktion an den Elektroden einer Brennstoffzelle grundsätzlich nur an Bezirken statt, an denen der Katalysator in direktem Kontakt sowohl mit einer elektronenleitenden Phase als auch einer ionenleitenden Phase steht, d. h. jedes zum Umsatz beitragende Katalysatorkorn muss körperlich verbunden sein mit der PEM einerseits und dem Außenkontakt (Bipolarplatte) andererseits. Zusätzlich müssen an diesen Zonen Reaktionsgase möglichst ungehindert zu- und ausdiffundieren können (Fig. 1). Diese Forderungen führen zwangsläufig zu hochporösen mikro- und nanoskaligen Strukturen, sind aber selbst damit nur eingeschränkt erfüllbar, da in einem Dreiphasensystem der Perkolationsgrad jedes Partners und die Summe ihrer gemeinsamen Grenzflächen gegenläufige Parameter darstellen.

[0004] Es sind zahlreiche Vorschläge bekannt, die sich diesem Problem widmen. Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren für Brennstoffzellenelektroden beruht auf der nasschemischen Abscheidung kleinster Pt-Teilchen auf größeren Carbonpartikeln, welche zusammen mit ionomeren Bindern, Lösungsmitteln und sonstigen Zusätzen zu einer Paste vermischt werden, die dann auf Carbonpapier (dieses bildet den GDL) aufgebracht und weiter prozessiert wird. Typischerweise lassen sich auf diese Weise 20% der eingebrachten Katalysatormenge effektiv anbinden. Allein dieser Faktor bestätigt anschaulich, dass das 3-Phasen-Reaktionssystem auf Basis von ungeordneten, statistisch verteilten Strukturelementen nicht zufriedenstellend optimiert werden kann.

[0005] Diese Aussage soll im folgenden anhand einer einfachen geometrischen Abschätzung untermauert werden. Wie oben beschrieben, hängt der Umsatz der Brennstoffzelle unmittelbar von der Größe der inneren aktiven Oberfläche der nanoporösen Reaktionszone ab. Als aktiv bezeichnen wir die Flächenelemente, an denen die Katalysatorschicht zwischen dem Ionenleiter und dem Elektronenleiter eingebettet ist. Um die Größenordnung dieser aktiven Fläche abzuschätzen, gehen wir von der idealisierten Vorstellung aus, dass die im active layer eingesetzten Graphitpartikel in dichter Kugelpackung angeordnet sind. Eine 10 µm dicke Schicht mit Partikel von 50 nm Durchmesser hätte in diesem Modell eine innere Oberfläche von 630 cm² (pro 1 cm² Grundfläche). Wir ersetzen nun exakt ein Drittel der Graphitpartikel durch ein ionenleitendes Material und ein weiteres Drittel durch einen Hohlraum, außerdem geben wir vor, dass typischerweise die Hälfte der Graphitoberfläche mit Katalysator Pt bedeckt ist (was der üblichen Praxis entspricht), dann entsteht eine maximal mögliche aktive Fläche von 35 cm². Verfeinerte Berechnungen zeigen, wie leicht nachzuempfinden, dass dieser Wert in realen Systemen mit statistisch verteilten Strukturelementen wesentlich niedriger liegt; man kann von einer erreichbaren aktiven Fläche um 10 cm² ausgehen.

[0006] Die aktive Fläche ist eine wichtige Kenngröße, maßgebend für die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle sind darüber hinaus die diversen Verlustmechanismen, welche ebenfalls hauptsächlich durch die Ausbildung des active layer bestimmt werden. Elektrische Verluste entstehen, da in einem nanoporösen Gebilde aufgrund der zahlreichen Korngrenzen und Einschnürungen zwangsläufig erhöhte Widerstände für Ionen- und Elektronentransport auftreten. Besonders kritisch auf die Kinetik der Zelle wirkt sich jedoch der Stofftransport in den nanoskaligen Poren aus, da jedes aktive Flächenelement mit dem Reaktionsgas (kathodenseitig Sauerstoff, anodenseitig Wasserstoff) versorgt und außerdem das sich bildende Reaktionsprodukt Wasser (an der Kathode) abgeführt werden muß. Diese allein vom Konzentrationsgefälle getriebenen Diffusionsprozesse erzeugen in den heute bekannten Brennstoffzellen-Systemen die größten Verluste (Fig. 2). Daneben sind weitere problematische Effekte wie das sogenannte Fluten (Wasseransammlung) des Katalysators, Kaltstartfähigkeit und Vereisungsgefahr, unmittelbar mit der Konfiguration der MEA verknüpft.

[0007] In der US 6 136 412 ist eine Nanostruktur aus nadelförmigen Elementen als Träger für die Katalysatorzentren einer MEA-Konfiguration beschrieben. Die Nanostruktur besteht aus einem elektrisch nichtleitenden Material. Zum Erhalt der notwendigen elektrischen Leitfähigkeit müssen die Elemente die Nanostruktur nachträglich beschichtet werden. Die Nanostruktur ist teilweise in die Polymerelektrolytmembran eingebettet. Zur Herstellung der MEA wird zunächst die Nanostruktur auf einem Hilfssubstrat hergestellt. Anschließend werden die nadelförmigen Elemente der Nanostruktur von dem Hilfssubstrat wieder entfernt, z. B. durch Abschaben oder Abbürsten, und auf die Oberfläche der Membran transferiert, insbesondere durch mechanisches Einpressen. Dadurch geht eine zunächst vorhandene Ausrichtung der nadelförmigen Elemente wieder verloren. Außerdem wird ein Teil der nadelförmigen Elemente beim Transferprozess abbrechen und zerkleinert werden. Dies wird als Vorteil dargestellt, da dadurch die Oberfläche stärker zerklüftet wird und somit größer wird.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es, eine MEA-Konfiguration zu schaffen, mit der einerseits eine ausreichend große innere Reaktionsfläche dargeboten werden kann und mit der sich andererseits die wichtigsten Verlustfaktoren der Brennstoffzellenreaktionen stark verringern lassen, so dass annähernd das volle Leistungspotential der Brennstoffzelle ausgeschöpft werden kann.

[0009] Diese Aufgabe wird mit dem Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

[0010] Das der Erfindung zugrundeliegende Konzept besteht darin, statt der heute üblicherweise verwendeten regello-

sen 3D-Reaktionsschicht eine geordnete, regelmäßige mikro- oder nanostrukturierte Elektrodenstruktur einzusetzen.

[0011] Im einzelnen ergeben sich zwei erfindungsgemäße Varianten für die Struktur der Elektroden:

- Elektrisch leitfähige nadelförmige Elektroden Elemente (im folgenden auch als Nanowhisker bezeichnet) auf einem Trägersubstrat und
- elektrisch leitfähige röhrenförmige Elektroden Elemente (im folgenden auch als Nanotubes bezeichnet), auf einem Trägersubstrat. Diese Elektroden Elemente können auch porös sein.

[0012] Die Elektroden Elemente sind mit einem Katalysator beschichtet und auf ihrer Außenseite ganz oder teilweise von dem Material des Elektrolyten (z. B. einer Polyelektrolytmembran) umschlossen. Die katalytischen Reaktionszonen an den Elektroden Elementen sind über Durchbrechungen im Trägersubstrat mit dem Gastransportsystem der Brennstoffzelle verbunden. Alternativ kann das Trägersubstrat auch aus einem porösem Material bestehen, so dass keine zusätzlichen Durchbrechungen erzeugt werden müssen. Die Elektroden Elemente sind untereinander sowie mit den äußeren Anschlüssen der Einzelzelle (typischerweise Bipolarplatten) elektrisch leitfähig verbunden.

[0013] Die Elektroden Elemente sind im wesentlichen regelmäßig über das Trägersubstrat verteilt angeordnet und können insbesondere im wesentlichen parallel zueinander ausgerichtet sein. Die Elektroden Elemente sind aus der Ebene des Trägersubstrats heraus orientiert. Der Winkel zwischen der Ebene des Trägersubstrats und den Elektroden Elementen ist größer 20°, bevorzugt größer 40° und insbesondere größer 60°, z. B. 90°.

[0014] Die Erfindung wird im folgenden anhand konkreter Ausführungsformen unter Bezugnahme auf Figuren näher erläutert. Es zeigen:

[0015] Fig. 1 eine Prinzipskizze der elementaren Reaktionszone einer Brennstoffzelle;

[0016] Fig. 2 ein Diagramm zu Wirkungsgrad und Hauptverlustfaktoren einer Brennstoffzelle;

[0017] Fig. 3 die schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen MEA-Konfiguration (Nanowhisker);

[0018] Fig. 4 die schematische Darstellung einer weiteren erfindungsgemäßen MEA-Konfiguration (Nanotubes);

[0019] Fig. 5 die Aufnahme einer nanoporösen Oxidmatrix für die Herstellung einer erfindungsgemäßen Elektrodenstruktur;

[0020] Fig. 6 die Aufnahme einer Elektrodenstruktur aus parallel ausgerichteten Nickelnadeln auf einer selbsttragenden Nickelmembran.

Lösungsvariante Nanowhisker

[0021] Fig. 3 zeigt in schematischer Darstellung eine erste erfindungsgemäße MEA-Konfiguration. Man erkennt die nadelförmigen, nanoskaligen Elektroden Elemente, die regelmäßig auf einer Metallfolie angeordnet sind und mit dieser zusammen die Elektrode der MEA bilden. Die nadelförmigen Elektroden Elemente, die insbesondere aus einem metallischen Werkstoff, z. B. Nickel bestehen können, dringen fast völlig oder bis zu einer definierten Tiefe t in die PEM ein und tragen in dieser Zone eine Platinbeschichtung. Die metallische Trägerfolie der Nadeln besitzt gasdurchlässige Öffnungen, über die die Reaktionsgase in einen Gasverteilungs kanal g zwischen Metallfolie und PEM gelangen und von dort unmittelbar an die katalytischen Reaktionszonen gelangen. An die glatte Seite der Metallfolie schließt sich der GDL an, der benachbart zu den Makro gasverteilungs kanälen der (nicht eingezeichneten) Bipolarplatte ist.

[0022] Das Gastransportsystem (Bipolarplatte, GDL und Gasverteilungs kanal) ist also hierarchisch aufgebaut, ähnlich dem Bronchialsystem einer Lunge (Luft röhre, Tracheen, Alveolen), und kann auf diese Weise sehr effektiv funktionieren.

Ausführungsbeispiel

[0023] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Elektrodenstruktur lassen sich gut anhand der oben verwendeten Modellvorstellung darlegen. Eine typische Reaktionsfläche von etwa 10 cm^2 könnte beispielsweise mit einer parallel ausgerichteten Nadelstruktur von folgender Dimensionierung erreicht werden:

Nadeldurchmesser	10 nm
Flächenfüllfaktor der Nadeln	40%
Ionenleiterquerschnitt (PEM)	60%
Tiefe der Reaktionszone t	100 nm
Platinschichtstärke	1 nm
Tiefe des Gaskanals g	10 nm
Gasdurchlassöffnungen	10 μm im Abstand 100 μm

[0024] Diese Nadelstruktur ist im Hinblick auf Reaktionsfläche und Katalysatoreinsatz mit dem Stand der Technik vergleichbar, bietet aber entscheidende Vorteile bezüglich der Reaktionskinetik. Die Gasdiffusion ist wesentlich begünstigt aufgrund der relativ offenen Nadelstruktur, die über den Gaskanal g unmittelbar an die makroskopischen GDL angeschlossen ist. Die Gasmoleküle müssen sich nicht mehr durch eine relativ tiefes nanoporöses Gebilde bewegen. Abschätzungen dieses Effektes lassen eine Verbesserung um mehr als zwei Größenordnungen erwarten, d. h. die Gasdiffusion wäre kein limitierender Faktor mehr. Ähnlich verhält es sich mit der Ionenleitfähigkeit; die Whisker koppeln direkt an die hochleitfähige PEM an, so dass der active layer herkömmlicher Art mit seinen geometrisch bedingten Kompromissen entfallen kann und Verarmungseffekte an der Reaktionszone praktisch vernachlässigbar sind.

[0025] Ein weiterer interessanter Aspekt liegt in der Betrachtung der Wärmeableitung. Während der Wärmetransport im herkömmlichen System ein mehrere 100 µm dickes Carbonvlies überwinden muss, um die Bipolarplatte oder den offenen Gasstrom zu erreichen, beträgt diese Strecke bei der erfindungsgemäßen Nadelelektrode nur einige 100 nm in metallischen Strukturen, also eine zu vernachlässigende Barriere.

Lösungsvariante Nanotube

[0026] Eine weitere erfindungsgemäße Lösung, mit der das Prinzip des hierarchischen Gastransportsystems noch konsequenter umgesetzt wird, ist in Fig. 4 schematisch dargestellt. Poröse, nanoskalige Röhrchen (z. B. aus Graphit), die auf ihrer Außenoberfläche mit Platin beschichtet sind, sind auf einer, z. B. keramischen, Trägermembran regelmäßig angeordnet. Die Trägermembran ist in der gezeigten Ausführung auf ihrer glatten Seite metallisiert, so dass die nanoskaligen Röhrchen untereinander elektrisch leitfähig verbunden sind. Die Röhrchen sind auf ihrer Außenseite vollständig von der ionenleitenden Schicht umschlossen. Die Trägermembran weist gasdurchlässige Öffnungen auf, über die die Reaktionsgase direkt aus den Makrogaskanälen der Bipolarplatte in das Innere der Röhrchen und weiter durch die poröse Wandung der Röhrchen hindurch an die katalytischen Reaktionszonen gelangen.

[0027] Es ist offensichtlich, dass eine derartige MEA-Konfiguration mehrere bedeutende Vorteile besitzt:

- Kontrollierte Einstellung aller geometrischen Parameter;
- Beliebige Reaktionsflächendichte entsprechend der gewählten Geometrie;
- Volle Ausnutzung des eingesetzten Edelmetall-Katalysators;
- Herkömmliche 3D-Reaktionsschicht und GDL entfallen;
- Diffusionshemmungen sowohl in der PEM als auch im Gasraum werden verschwindend klein;
- Kurze Wege für die Ausdiffusion von Wasser, d. h. stark verminderte oder ganz beseitigte Flutungsgefahr des Katalysators;
- Hierarchisches Gastransportsystem mit neuen Freiheitsgraden der Auslegung;
- MEA als selbsttragendes Modul darstellbar, dadurch Voraussetzung für Einsatz vereinfachter leichter Bipolarplatten;
- Optimale Kühlung durch kurze Wege und metallische Wärmeableitung;
- Kompakter leichter Stackaufbau.

[0028] Diese Darstellung gibt eine Vorstellung von der möglichen Verbesserung einzelner Einflussfaktoren. Daraus kann noch nicht quantitativ auf mögliche Leistungssteigerungen des Gesamtsystems, in dem diese Faktoren in komplexen Zusammenhang stehen, geschlossen werden. Dennoch lassen sich folgende Folgerungen ableiten:

- Bei nominell gleicher Reaktionsflächendichte, also gleichem Umsatz pro Elektrodenfläche, bieten die erfindungsgemäßen MEA-Konfigurationen wesentliche Einsparung von Edelmetalleinsatz und verbesserte Wärmeabfuhr.
- Unabhängig vom Umsatz kann in erster Näherung der Wirkungsgrad betrachtet werden. In beiden Systemen (Nanowhisker und Nanotube) können die Hauptverlustfaktoren aufgrund von Leitungs- und Diffusionsmechanismen nach obigen Abschätzungen um mehr als eine Größenordnung reduziert werden. Diese Verluste betragen im herkömmlichen MEA-System etwa 40% (Fig. 2).
- Abgesehen von der technischen Performance erleichtert der Einsatz einer definierten regelmäßigen Elektrodenstruktur die computergestützte Modellierung und Optimierung der MEA-Funktion ganz wesentlich und bietet damit erhebliche zusätzliche Vorteile, insbesondere durch Einsparung von Entwicklungskosten und Entwicklungszeiten, durch verfeinerte Qualitätskontrollen und Ausfallanalysen etc.

[0029] In den beschriebenen Ausführungen der Erfindung wurde als ionenleitender Elektrolyt jeweils eine Membran verwendet. Es wird darauf hingewiesen, dass die Erfindung nicht auf diesen speziellen Elektrolyttyp beschränkt ist, sondern dass prinzipiell jede ionenleitende Schicht oder Beschichtung eingesetzt werden kann.

Herstellungsverfahren

[0030] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Strukturen können je nach Einsatzzweck zahlreiche Prozessvarianten angewandt werden. Typischerweise wird zunächst auf der Basis eines Anodisierverfahrens eine Oxidmatrix mit regelmäßig angeordneten zylindrischen Poren erzeugt, Templatverfahren (Fig. 5), wobei die Geometrieparameter in weitem Bereich zuverlässig eingestellt werden können. Die Abhängigkeit der Geometrieparameter Porendurchmesser, Porenabstand und Oxidschichtdicke von den Prozessparametern Anodisierspannung, Stromdichte, Temperatur, Art und Säuregrad des Elektrolyten sind grundsätzlich aus der klassischen Anodisier Technik bekannt. Erreichbare typische Werte sind Porendurchmesser und Porenabstände von etwa 10 nm bis einige 100 nm, wobei für die Anwendung MEA insbesondere die kleineren Dimensionen unter 100 nm aus den angeführten Gründen interessant erscheinen. Die Höhe der Strukturen beträgt einige 100 nm bis 1000 oder 2000 nm. Anschaulich entspricht ein Aspektverhältnis einer Whiskerstruktur von 1 : 10 dem oben angegebenen Flächenverhältnis von 10 cm² Reaktionsfläche über 1 cm² Grundfläche eines active layer nach dem Stand der Technik.

[0031] Anschließend werden in den Poren Partikel zur Bildung der nadel- oder röhrenförmigen Elektrodenelemente eingelagert, wobei je nach Material und Ausführung verschiedene Verfahren herangezogen werden können. Für die Abscheidung metallischer Partikel aus Nickel, Kobalt, Chrom, Mangan, Kupfer, Zink, Zinn sowie aus den Edelmetallen eignen sich vor allem elektrochemische und stromlose galvanische Verfahren, während zur Abscheidung von graphitartigen Schichten oder anderen Metallen pyrolytische Verfahren eingesetzt werden. Beispiele sind hier die Zerlegung von Ace-

tylen oder anderen Kohlenwasserstoffen, bzw. von metallorganischen Verbindungen in der Gasphase durch Einwirkung von Temperatur, Katalysatoren und/oder Plasmaentladungen. Beispielsweise kann die Oxidstruktur auch mit einer benetzenden Lösung geeigneter Monomere (Acrylnitril, Emulgator, Initiator) getränkt und anschließend polymerisiert werden. Das Polymer (Polyacrylnitril) wird bei höheren Temperaturen pyrolysiert und in graphitartige Röhren oder Fasern umgewandelt. Von diesen Grundverfahren sind vielfältige Varianten bekannt, die sich grundsätzlich im Sinne der Erfindung eignen können. Als besonders attraktiv wird allerdings der Einsatz von nanoskaligen Elektrodenstrukturen aus Graphit angesehen, da auf diese Weise gute elektrische Leitfähigkeit, hohe chemische Stabilität und geringe Kosten der Ausgangsstoffe vereinbar sind.

[0032] Die Oxidmatrix kann danach ganz oder teilweise wieder abgelöst werden.

[0033] Auf die beschriebene Weise ist es z. B. möglich, freistehende parallel ausgerichtete Nickelnadeln in Höhen von mehreren 100 µm auf einer selbsttragenden Nickelmembran zu verankern (Fig. 6). Ebenso ist es gelungen, ausgerichtete Röhren aus Edelmetallen oder Carbon mit großen Aspektverhältnissen herzustellen.

[0034] Eine besondere Herausforderung des Konzeptes Nanotubes besteht darin, die Porosität der Rohrwände, z. B. aus Graphit, gezielt einzustellen, um die gewünschte Gasdurchlässigkeit zu erreichen. Es hat sich gezeigt, dass für diese Aufgabe eine Besonderheit des Templatverfahrens unter Verwendung anodisierter Oxidmasken vorteilhaft genutzt werden kann. Die Ausbildung der Poren verläuft bei der anodischen Oxidation nämlich nicht exakt zylinderförmig, sondern mit zahllosen kleinen seitlichen Versetzungen, wie bei genauer mikroskopischer Betrachtung zu erkennen ist. Die Versetzungen sind von den Anodisierungsparametern und vom Ausgangsmaterial abhängig und betragen typischerweise einen Bruchteil unter 50% des Porendurchmessers, jedoch bleibt bei fast allen gebildeten Poren eines Templates eine durchgehende Öffnung erhalten. Diese Versetzungen bewirken bei der nachträglichen Beschichtung der Porenwände zur Ausbildung einer röhrenförmigen Struktur zwangsläufig regelmäßige Störstellen und Schwachstellen, an denen eine erhöhte Gaspermeation stattfinden kann, solange die Schichtdicke nicht zu groß eingestellt wird. Die Qualität des Ausgangswerkstoffs, also die Eigenschaften des Aluminium-Werkstoffes, Gefüge, Kornstruktur, Legierungsbestandteile, Verunreinigungen etc. haben offenbar Einfluß auf die Ausbildung der Versetzung, die Zusammenhänge sind aber nicht systematisch geklärt. Scheinbar haben auch die Anodisierungsbedingungen Einfluß auf Anzahl und Grad der Versetzungen, zumindest werden sie durch kleine Stromdichten und niedrige Badtemperaturen gefördert, eine Systematik ist jedoch auch hier noch nicht zu erkennen.

[0035] Diese whisker- oder röhrenförmige Elektrodenstruktur kann anschließend rationell, z. B. durch galvanische oder stromlose Edelmetallabscheidung mit dem gewünschten Katalysator beschichtet werden. Röhrenförmige Strukturen sind vor diesem Schritt zweckmäßigerweise am Ende abzuschließen, beispielsweise durch einen speziellen Polymerisationsvorgang, bei dem die Spitzen geringfügig mit dem Monomer benetzt werden und wenn nötig die Zwischenräume im teilvernetzten Zustand ausgewaschen werden. Punktuelle Förderung der Polymerisation an den Spitzen kann auch durch Aufbringen von katalytischen Polymerisationsstartern oder durch Erwärmen der Strukturelemente geschehen. Die Röhren bleiben auch im weiteren Herstellungsgang verschlossen.

[0036] Die Integration der MEA, also die Verbindung der Elektrodenstruktur und der Elektrolytmembran kann auf verschiedene Weise erfolgen. Im einfachsten Fall werden die nanostrukturierte Elektrodenfolie und die Membran unter definierten Bedingungen (Druck, Temperatur, Feuchtigkeit und Dauer) zusammengedrückt. Die natürliche Oberflächenstruktur der Membran verhindert ein gasdichtes Verbinden und ermöglicht den Gaszutritt bis einem bestimmten Grad. Der Gaskanal kann bei Bedarf durch weitere Maßnahmen vor der Integration vergrößert werden, z. B. durch Mikroprägung der PEM, durch Aufbringung einer hochporösen Spacerschicht (die keine elektrischen oder chemischen Funktionen erfüllen muß) oder durch Aufbringen einer dünnen Opferschicht, welche nach dem Verbindungsvorgang wieder aufgelöst wird.

[0037] Eine weitergehende Methode zur Erzeugung einer regelmäßigen Elektrodenstruktur in einer Elektrolytmembran besteht aus folgenden Schritten: Zunächst werden wie üblich in einer porös anodisierten Aluminiumfolie Metallwhisker eingelagert und anschließend die Oxidschicht teilweise abgeätzt, so dass die Whisker in einer bestimmten Höhe über die Oberfläche hinausragen. Diese Struktur wird mit dem Katalysator beschichtet, in die Elektrolytmembran eingepresst und danach die Aluminiumträgerfolie und das restliche Al-Oxid chemisch entfernt. Die freien Enden der Whisker werden anschließend mit einer gasdurchlässigen porösen elektrisch leitenden Schicht verbunden, z. B. durch Aufbringen (Aufstreichen, Aufschleimen, Aufdampfen) eines zweikomponentigen Gemisches aus dem eine Komponente nachfolgend durch thermische oder chemische Behandlung wieder entfernt wird.

[0038] Die Nanotube-Struktur erfordert keinen Gaskanal zwischen PEM und Trägerfolie, d. h. die Elektrode kann in voller Höhe in die Membran eingedrückt werden. Dieser Vorgang läßt sich durch Aufquellen der Membran und durch Temperatureinwirkung fördern, so dass auch mechanisch empfindliche Strukturen prozessiert werden können. In einer alternativen Ausführungsform werden die Zwischenräume der Elektrodenelemente zunächst mit einem Monomer gefüllt, zu einem ionenleitendem Polymer auspolymerisiert und erst dann mit der PEM-Folie oder einem anderen Elektrolyt verbunden.

Patentansprüche

1. Brennstoffzelle aus einem oder mehreren Einzelzellen, wobei eine Einzelzelle eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit, Mittel zur Gasverteilung der Reaktanten an die Elektroden, sowie eine elektrische Kontaktierung der Einzelzelle umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass
 - die Elektroden elektrisch leitfähige, regelmäßig angeordnete mikro- oder nanoskalige nadel- oder röhrenförmige Elektrodenelemente umfassen, welche auf einem gasdurchlässigen Trägersubstrat verankert und mit Katalysator beschichtet sind, und
 - die nadel- oder röhrenförmigen Elektrodenelemente außen ganz oder teilweise vom Material des Elektrolyten umschlossen sind, und
 - die katalytischen Reaktionszonen an den Elektrodenelementen über das gasdurchlässige Trägersubstrat mit

den Mitteln zur Gasverteilung verbunden sind, und

– die Elektrodenelemente untereinander und mit der elektrischen Kontaktierung der Einzelzelle elektrisch leitfähig verbunden sind.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine Membran, insbesondere eine Polymerelektrolytmembran ist.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die röhrenförmigen Elektrodenelemente aus elektrisch leitfähigem Kohlenstoff bestehen.
4. Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenelemente aus einem Metall bestehen.
5. Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägersubstrat aus einem Metall besteht.
6. Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägersubstrat aus einer Oxid- oder Keramikschicht besteht und mit einem Metall beschichtet ist.
7. Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass an das Trägersubstrat mit darauf verankerten röhrenförmigen Elektrodenelementen unmittelbar eine makroskopische Struktur zur Verteilung der Reaktionsgase angrenzt.
8. Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenelemente ein Aspektverhältnis von etwa 10 oder größer aufweisen.
9. Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenelemente einen Durchmesser von kleiner 500 nm, bevorzugt kleiner 200 nm aufweisen.
10. Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gasdurchlässige Trägersubstrat aus einem porösen Material besteht oder mit Durchbrechungen versehen ist.
11. Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytischen Zentren an den Elektrodenelementen derart angeordnet sind, dass mehr als die Hälfte von Ihnen in unmittelbarem Kontakt zum Elektrolyten und zu den Elektrodenelementen steht und sich in einem Abstand von maximal 100 nm zum Gasverteilungssystem befinden.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

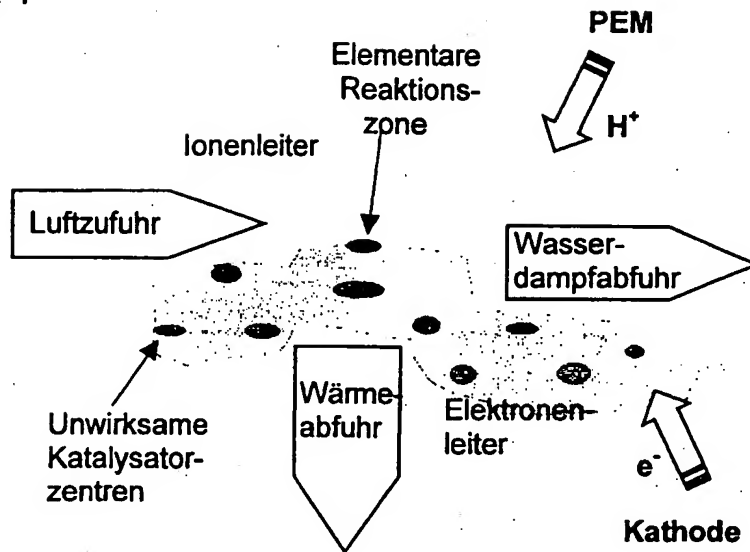


Fig. 2

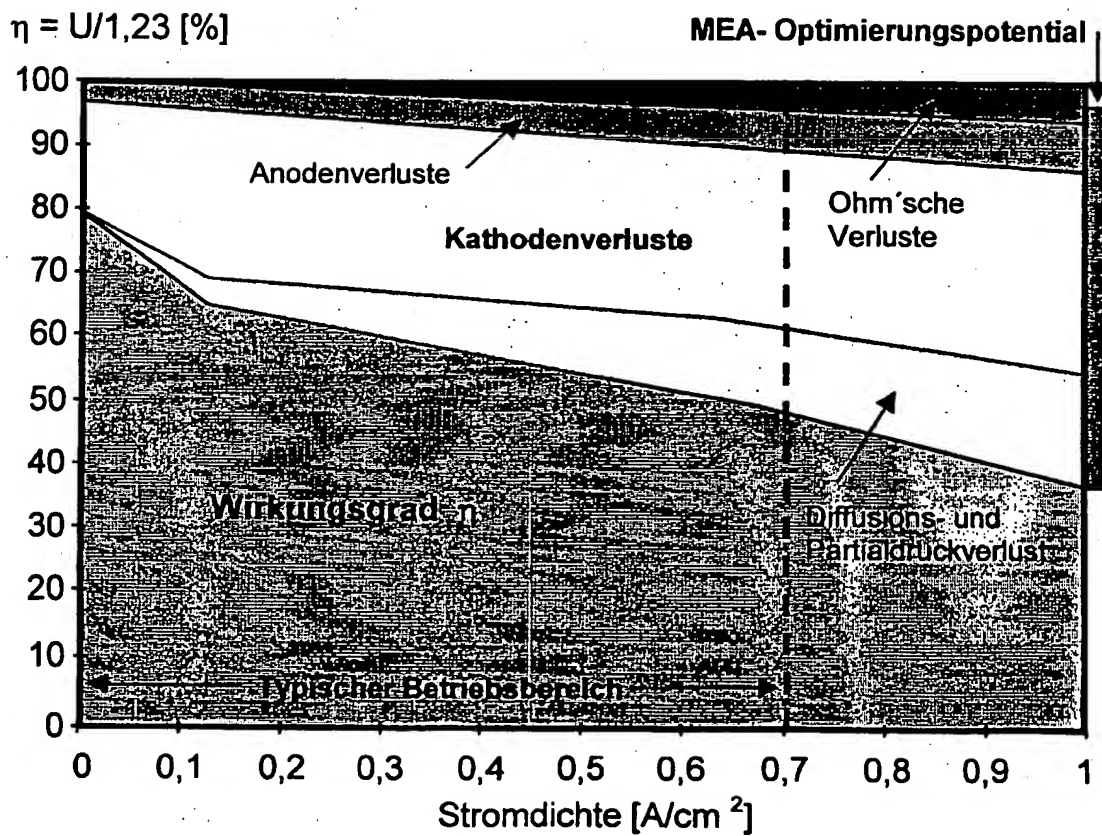


Fig. 3

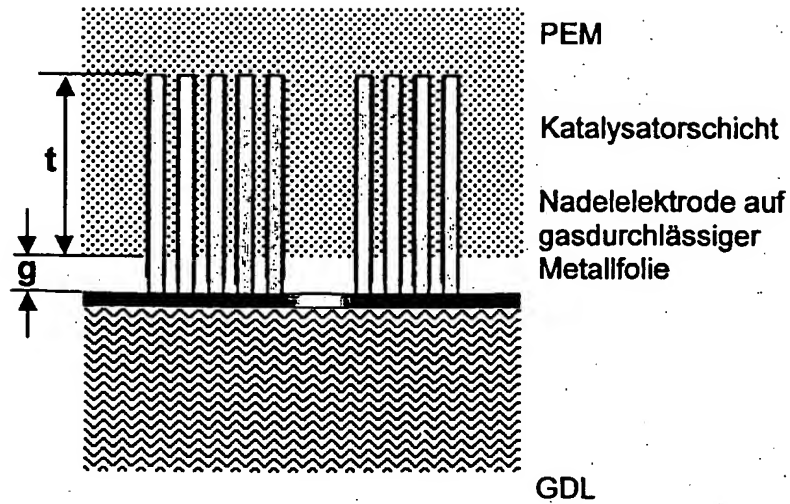
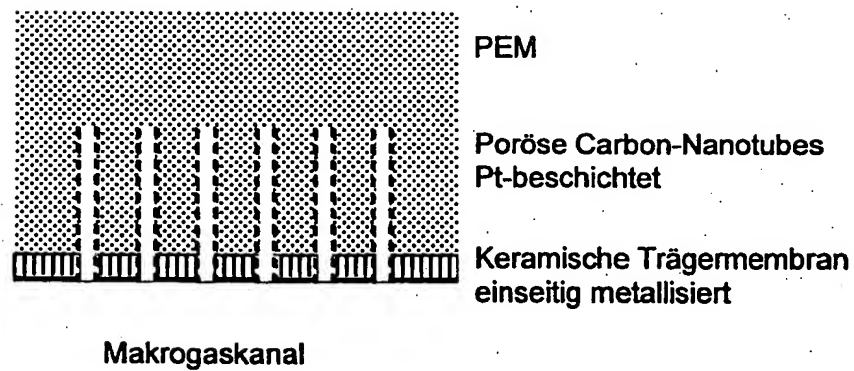


Fig. 4



BEST AVAILABLE COPY

Fig. 5

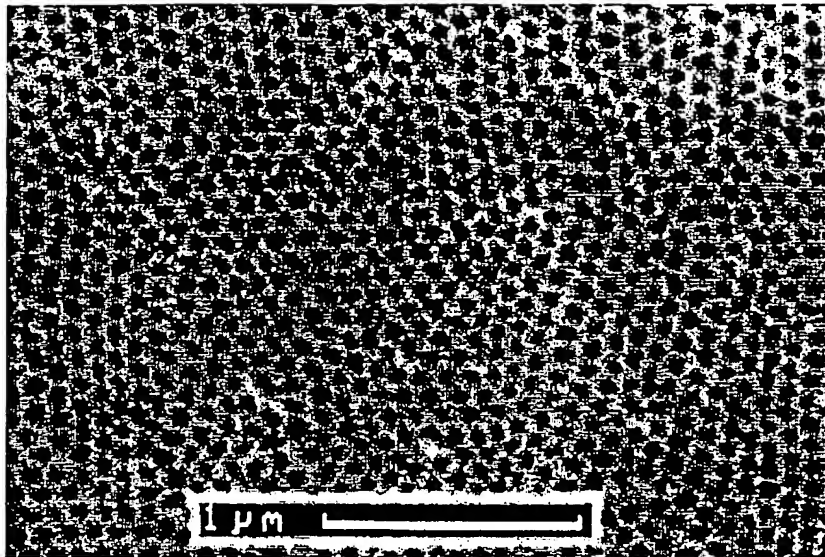


Fig. 6

